

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-104878

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/622

C04B 35/632

C08J 5/18

C08K 3/00

C08K 5/00

C08L 29/14

(21)Application number : 2000-299247

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : MIYAKE YOSHITAKA

(54) SLURRY COMPOSITION FOR CERAMIC GREEN SHEET AND GREEN SHEET

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide slurry composition for ceramic green sheet and green sheet with excellent adhesivity at thermocompression bonding while keeping strength and good separability from backing.

SOLUTION: The slurry composition for ceramic green sheet of this invention is characterized in that the composition contains a mixture of plural kinds of polyvinyl acetal resin with different hydroxyl group amount and polymerization degree, wherein a difference in each hydroxyl group amount is ≥ 5 mol%, the difference of each polymerization degree is ≥ 500 , an apparent hydroxyl group amount is 300-2400 when mixed, ceramic powder, plasticizer and organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-104878

(P2002-104878A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 4 B 35/622		C 0 8 J 5/18	C E X 4 F 0 7 1
35/632		C 0 8 K 3/00	4 G 0 3 0
C 0 8 J 5/18	C E X	5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 L 29/14	
5/00		C 0 4 B 35/00	G
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-299247(P2000-299247)

(22) 出願日 平成12年9月29日(2000. 9. 29)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 三宅 祥隆

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーンシート用スラリー組成物及びグリーンシート

(57) 【要約】

【課題】 強度を維持した状態で、しかも熱圧着時の接着性が優れ、かつ支持体からの剥離性が良好なセラミックグリーンシート用スラリー組成物及びグリーンシートを提供する。

【解決手段】 本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物は、それぞれのポリビニルアセタール樹脂の水酸基量の差が5モル%以上、重合度の差が500以上であり、混合されたときの見掛けの水酸基量が20～40モル%、及び見掛けの重合度が300～2400となる、水酸基量及び重合度の異なる複数種類のポリビニルアセタール樹脂の混合物と、セラミック粉末、可塑剤及び有機溶剤とを含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 それぞれのポリビニルアセタール樹脂の水酸基量の差が5モル%以上、重合度の差が500以上であり、混合されたときの見掛けの水酸基量が20～40モル%、及び見掛けの重合度が300～2400となる、水酸基量及び重合度の異なる複数種類のポリビニルアセタール樹脂の混合物と、セラミック粉末、可塑剤及び有機溶剤とを含有することを特徴とするセラミックグリーンシート用スラリー組成物。

【請求項2】 請求項1記載のセラミックグリーンシート用スラリー組成物をシート状に賦形し、乾燥して得られたグリーンシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミックグリーンシート用スラリー組成物及びそれを用いて得られたグリーンシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 積層セラミックコンデンサーを製造する場合には、一般に次のような工程を経て製造される。まず、セラミック粉末を有機溶剤中に分散した溶液中にバインダー樹脂と可塑剤を加え、ボールミル等の混合装置により均一に混合し脱泡してスラリー組成物を調整する。次いで、このスラリー組成物をドクターブレード、3本ロールリバースコーター等を用いて、剥離性の支持体上に塗布し、これを加熱して乾燥した後、支持体から剥離してグリーンシートを得る。

【0003】 得られた上記グリーンシート上に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得る。それを所定の形状に切断し、焼成して得たセラミック焼結体の端面に外部電極を焼結することで積層セラミックコンデンサーが得られる。

【0004】 この種のグリーンシートには、ハンドリング性を良くするために、ポリビニルアセタール樹脂、例えば、ポリビニルブチラール樹脂を用いることが知られている（例えば、特開平3-197511号公報、特開平3-200805号公報、特開平4-175261号公報及び特開平4-178404号公報参照）。

【0005】 近年、電子機器の小型化に伴い、積層セラミックコンデンサーは小型大容量化が求められている。その方策として、従来のものに比べてより微細な粒径のセラミック粉末（例えば粒径が0.5μm以下）を用いて得られる薄層のグリーンシート（例えば5μm以下）を200層以上積み重ねることが試みられている。

【0006】 ところが、このような薄層のグリーンシートを200層以上に積み重ねるためには、熱圧着時の接着性もしくは支持体からの剥離性とグリーンシートの強度が非常に重要となる。例えば、積層時の熱圧着性を向上させるためには、水酸基量が少ない（アセタール化度

の高い）か、または重合度の低いポリビニルアセタール樹脂を使用することが有効である。

【0007】 しかし、一方で支持体からのグリーンシートの剥離性が悪くなったり、グリーンシートが柔らかくなるため、また重合度が低いためにグリーンシートの強度が低下し、剥離工程でその剥離に耐え得るための強度が足りず、グリーンシートが破れたり、異常に伸びてしまうという問題があった。

【0008】 また、グリーンシートの支持体からの剥離性、及び強度を向上させるためには、水酸基量が多い（アセタール化度の低い）か、または重合度の高いポリビニルアセタール樹脂を使用することが有効であるが、熱圧着時の接着性が低くなり、積層後のグリーンシートの剥離等の問題が発生したり、重合度の高いポリビニルアセタール樹脂を使用した場合はスラリー粘度が高くなりスラリー化することが困難となったりする。

【0009】 これを改善するために、可塑剤の添加量を増加することでグリーンシートの熱圧着性を改善することも考えられるが、可塑剤を過剰に添加すると、焼結時の収縮率が悪くなったり、グリーンシートで保管した場合、可塑剤がブリードアウトする等の経時での安定性に問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題を解決するもので、その目的とするところは、強度を維持した状態で、しかも熱圧着時の接着性が優れ、かつ支持体からの剥離性が良好なセラミックグリーンシート用スラリー組成物及びグリーンシートを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物は、それぞれのポリビニルアセタール樹脂の水酸基量の差が5モル%以上、重合度の差が500以上であり、混合されたときの見掛けの水酸基量が20～40モル%、及び見掛けの重合度が300～2400となる、水酸基量及び重合度の異なる複数種類のポリビニルアセタール樹脂の混合物と、セラミック粉末、可塑剤及び有機溶剤とを含有することを特徴とするものである。

【0012】 また、本発明のグリーンシートは、請求項1に記載のセラミックグリーンシート用スラリー組成物をシート状に賦形し、乾燥して得られたものである。

【0013】 本発明で用いられるポリビニルアセタール樹脂は、水酸基量及び重合度の異なる複数種類のポリビニルアセタール樹脂が混合されたときの見掛け水酸基量が20～40モル%となるものである。混合されたポリビニルアセタール樹脂の見掛け水酸基量が20モル%未満になると、グリーンシートにした際のシートの柔軟性が強くなり、支持体からのグリーンシートの剥離性が悪くなる。逆に見掛け水酸基量が40モル%を超えると、支持体からのグリーンシートの剥離性は良好なものの、

熱圧着時の接着性が悪くグリーンシート間で剥離する等の問題が発生する。

【0014】ここで記載した水酸基量、アセタール化度及び見掛けのアセチル化度は、JIS K 6728

「ポリビニルブチラール試験方法」に記載の方法を応用することにより計算し得る。尚、本発明ではポリビニルアセタールの見掛け重合度及び見掛け水酸基量は次の式により求めたものである。

$$(A1+B1) \log X = A1 \log A2 + B1 \log B2$$

X : 混合されたポリビニルアセタール樹脂の見掛け重合度 (見掛け水酸基量)

A1 : ポリビニルアセタール樹脂Aの混合重量比

A2 : ポリビニルアセタール樹脂Aの重合度(水酸基量)

B1 : ポリビニルアセタール樹脂Bの混合重量比

B2 : ポリビニルアセタール樹脂Bの重合度(水酸基量)

【0015】また、水酸基量及び重合度の異なる少なくとも2種類以上のポリビニルアセタール樹脂は、その水酸基量の差がそれぞれ5モル%以上であることが必要である。水酸基量の差が5モル%未満であると熱圧着性もしくは支持体からの剥離性、シート強度のバランスが取れないため、どちらかの性能が劣るからである。また、上記複数種類のポリビニルアセタール樹脂は重合度の差が500以上あることが必要である。500未満であると熱圧着性とシート強度のバランスが取れず、どちらかが劣る結果となる。

【0016】混合された後のポリビニルアセタール樹脂の見掛け重合度は300～2400の範囲であることが必要である。見掛け重合度が300未満ではグリーンシート成形時のシート強度がなく、支持体からの剥離の際にグリーンシートが切れたり、クラックが入りやすくなる。逆に重合度が2400を超えるとスラリーの溶液粘度が高くなりすぎ分散性が悪く均一なスラリー組成物が得られない。

【0017】また、見掛けアセチル基量についても特に限定はないが20モル%以下であることが好ましい。見掛けアセチル基量が20モル%を超えると樹脂のガラス転移温度が下がり、柔軟性が強すぎてグリーンシートのハンドリング性が悪くなることがあるからである。また、水酸基量及び重合度の異なるポリビニルアセタール樹脂の混合比は出来上りのポリビニルアセタール樹脂の見掛け水酸基量が20～40モル%の範囲であれば特に限定されるものではない。

【0018】このようなポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加し、公知の方法でアセタール化反応を行うことによって合成することができる。用いられるポリビニルアルコールは、重合度が200～3500、ケン化度が75～99.8モル%のものが好ましい。重合度が200未満ではポリビニルアルコールの合成が難しくなり、逆に重合度が3500を超えると、これを水溶液とした時にその

粘度が高くなり過ぎてアセタール化反応が困難となる。

【0019】また、ケン化度が75モル%未満では水への溶解性が十分でなく、逆にケン化度が99.8モル%を超えると、ポリビニルアルコールの合成が難しくなるからである。

【0020】ポリビニルアルコールのアセタール化に用いるアルデヒドとしては、特に限定されるものではないが、例えばホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒドを含む)、アセトアルデヒド(パラアセトアルデヒドを含む)、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、β-フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられ、これらのアルデヒドが単独で或いは二種以上を組み合わせ用いられる。特に、アセトアルデヒド及び/またはブチルアルデヒドでアセタール化したものが好ましい。

【0021】本発明で用いられるポリビニルアセタール樹脂の製造方法の一例を具体的に説明する。まず、上記ポリビニルアルコールを水に溶解させる。次に、塩酸のような酸触媒の存在で、前記のアセタール化度を与えるように、所定量のアルデヒド、好ましくはアセトアルデヒド及び/またはブチルアルデヒドと反応させた後、水酸化ナトリウム等のアルカリで中和し、水洗、乾燥を行う。こうして、本発明に用いられるポリビニルアセタール樹脂が得られる。

【0022】本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物は、上記特定の異なる見掛け水酸基量と見掛け重合度を有する2種類以上のポリビニルアセタール樹脂の混合物と、セラミック粉末、可塑剤と有機溶剤とを配合し、これを常法により混合することにより調整される。

【0023】ポリビニルアセタール樹脂は、セラミックスラリー中に3～15重量%の範囲で配合するのが好ましい。ポリビニルアセタール樹脂の配合量が15重量%を超えると、セラミックスラリーの粘度が高くなり過ぎて分散性が低下し、また得られたグリーンシートを焼成する際にシートの収縮率が大きくなる。逆に、樹脂の配合量が3重量%未満では、セラミック粉末全体に分散されるポリビニルアセタール樹脂の量が不十分となり、得られるグリーンシートの柔軟性が不十分で、焼結後にクラック等が発生し易くなる。

【0024】セラミック粉末としては、従来よりセラミックグリーンシートを製造するのに用いられるセラミック粉末が使用される。このようなセラミック粉末としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸アルミニウ

ム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、マグネシア、サイアロン、スピネルムライト、結晶化ガラス、炭化ケイ酸、窒化ケイ酸、窒化アルミニウム等の粉末が挙げられ、これらのセラミック粉末が単独或いは二種以上組み合わせて用いられる。また、これらのセラミック粉末に、 $MgO-SiO_2-CaO$ 系、 $B_2O_3-SiO_2$ 系、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $CaO-SiO_2-MgO-B_2O_3$ 系または $PbO-SiO_2-B_2O_3-CaO$ 系等のガラスフリットを添加してもよい。

【0025】特に、薄層のグリーンシート（例えば5 μm 以下）を得るために、より微細な粒径のセラミック粉末（例えば粒径が0.5 μm 以下）を用いるのが好ましい。上記のセラミック粉末は、セラミックスラリー組成物中に30～80重量%の範囲で配合するのが好ましい。セラミック粉末の配合量が80重量%を超えると、セラミックスラリー組成物の粘度が高くなり過ぎて混練性が低下する。逆に、セラミック粉末の配合量が30重量%未満では、セラミックスラリー組成物の粘度が低くなり過ぎてシートを成形する際のハンドリング性が悪くなる。

【0026】可塑剤としては、ポリビニルアセタール樹脂との相溶性に優れているものであれば、任意の可塑剤を用いることができる。例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル系、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等の樹脂酸エステル系、ブチルフタリルグリコレート、トリエチレングリコール-2-エチルブチレート等のグリコール誘導体等が挙げられ、これらの可塑剤が単独或いは二種以上を組み合わせ用いられる。

【0027】上記可塑剤は、セラミックスラリー組成物中に0.1～10重量%の範囲で配合することが好ましい。可塑剤の配合量が10重量%を超えると、シートを成形する際のハンドリング性が悪くなる。逆に、可塑剤の配合量が0.1重量%未満では、可塑剤を配合したことによるシートの柔軟性が十分に得られない。

【0028】有機溶剤は、ポリビニルアセタール樹脂を溶解し、セラミックスラリー組成物に適度な混練性を与えるもので、セラミックスラリー組成物中に20～80重量%の範囲で使用するのが好ましい。有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられ、これらの溶剤が単独或いは二種以上組み合わせて用いられる。

【0029】尚、本発明のスラリー組成物には、目的を

達成し得る範囲内で、必要に応じて、潤滑剤、分散剤、解膠剤、濡れ剤、帯電防止剤、消泡剤などを含有させてもよい。

【0030】こうして得られたセラミックグリーンシート用スラリー組成物は、必要に応じて脱泡した後、剥離性のポリエステルフィルム、鋼板のプレート等の支持体上に塗布され、加熱、乾燥により有機溶剤が除去され、その後支持体から剥離されグリーンシートが得られる。

【0031】このグリーンシートを用いて積層セラミックコンデンサーを得るには、グリーンシート上に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得る。この積層体を所定の形状及び寸法に切断した後、高温（例えば600℃程度）に加熱してバインダー樹脂をほぼ完全に分解し、さらに高温（例えば1350℃程度）に加熱してセラミック粉末を焼結し、次いで得られたセラミック焼結体の端面に外部電極を焼結することで積層セラミックコンデンサーが得られる。

【0032】

【作用】バインダー樹脂として、上述した5モル%以上の水酸基量の異なる2種類以上のポリビニルアセタール樹脂を混合し、混合した後の見掛け水酸基量が20～40モル%で、かつ重合度の差が500以上となるポリビニルアセタール樹脂、即ち同一可塑剤との相溶性の異なるポリビニルアセタール樹脂を用いることで、水酸基量の少ない、または重合度の低いポリビニルアセタール樹脂で熱圧着性の機能を持たせ、水酸基量の多い、または重合度の高いポリビニルアセタール樹脂で、支持体からの剥離性、シート強度の機能を持たせたスラリー組成物が得られ、薄層のグリーンシートを使用して200層以上の多層の積層体を得ることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例及び比較例を挙げる。

（実施例1）

ポリビニルアセタール樹脂の製造

重合度300、ケン化度98モル%のポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌して溶解した。この溶液を28℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸20gと*n*-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を維持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30℃に5時間維持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d₆（ジメチルスルホキサイド）に溶解し、¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いてアセタール化度を測定したところ、水酸基量は30モル%、ブチラール化度は68モル%であった。

【0034】重合度1000、ケン化度98モル%のポリビニルアルコール200gを純水1400gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌して溶解した。この溶液を28℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸216gとn-ブチルアルデヒド128gとを添加し液温を20℃に下げてこの温度を維持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後液温を30℃に5時間維持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d₆（ジメチルスルホキシド）に溶解し、¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いてアセタール化度を測定したところ、水酸基量は21モル%、ブチラール化度は77モル%であった。

【0035】スラリー組成物の製造

重合度300、水酸基量30モル%の上記ポリビニルアセタール樹脂と、重合度1000、水酸基量21モル%のポリビニルアセタール樹脂とを重量比1:1で混合し見掛け重合度550、見掛け水酸基量25.1モル%としたポリビニルアセタール樹脂10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え攪拌溶解した。この樹脂溶液に、可塑剤としてジブチルフタレート5重量部を加え攪拌溶解した。こうして得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム粉末（平均粒径0.4μm）100重量部を加え、ボールミルで36時間混合してチタン酸バリウム粉末を分散させたスラリー組成物を得た。

【0036】グリーンシートの製造

上記スラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に約6μmに塗布し、常温で30分間風乾し、さらに熱風乾燥機で60～80℃で15時間乾燥して有機溶剤を乾燥させ、厚さ3μmの薄層のグリーンシートを得た。

【0037】（実施例2～7、比較例1～5）ポリビニルアルコールの重合度、ケン化度、アルデヒドの種類、アセタール化度、水酸基量、混合比及びセラミック粉末の平均粒径、可塑剤を表1に示すように変更した以外は

実施例1と同様の方法により、スラリー組成物及びグリーンシートを製造した。

【0038】スラリー組成物の剥離性、接着性、及びグリーンシートのシート強度、柔軟性の性能評価結果を表2に示す。なお、該性能評価は下記基準により行った。

（1）剥離性

10cm角に切断したグリーンシートをPET上に10枚重ね、70℃、圧力150Kq/cm²、10分間の熱圧条件で積層したのち、グリーンシートをPETから剥離した際の剥離状態を目視を主体とする官能試験によって以下の3段階で評価した。

○：PETへの付着グリーンシートがなく、かつ、グリーンシートの切れやクラックが全くない。

△：PETへの付着グリーンシートが一部認められ、または、グリーンシートの切れ、クラックが一部認められた。

×：PETへの付着グリーンシートがかなり多く認められ、または、グリーンシートの切れ、クラックがかなり多く認められた。

20 【0039】（2）接着性（グリーンシート）

10cm角に切断したグリーンシートを200枚重ね、70℃、圧力150Kq/cm²、10分間の熱圧条件で積層したのち、グリーンシートの層間の接着性を目視を主体とする官能試験によって以下の3段階で評価した。

○：全く層間剥離が認められず、強固に接着している。

△：層間剥離が一部認められた。

×：層間剥離がかなり多く認められた。

（3）シート強度

30 引っ張り速度10mm/minで20℃における破断時の応力を測定した（島津オートグラフ使用）。

（4）柔軟性

グリーンシートの柔軟性を手触りにより調べ、○（良好）、△（良）、×（悪い）の3水準で評価した。以上の性能評価結果を表2に示す。

【0040】

【表1】

ポリビニルアセタール樹脂									
	ポリビニルアルコール			アルデヒド	7秒-4度 (%)	水酸基量 (%)	見掛け 水酸基量 (%)	見掛け 重合度	可塑剤
	重合度	粘度 (cP)	分子量 (g/mol)						
実施例	1	300 1000	700	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	68 71	25.1	550	ジブチルタレート
	2	300 1700	1400	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	74 65	27.6	800	ジブチルタレート
	3	500 2400	1900	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	75 56	26.4	1000	ジブチルタレート
	4	500 2000	1500	95 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	69 56	26.6	600	ジブチルタレート
	5	300 1700	1400	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	32 34 72	30.6	400	ジブチルタレート
	6	300 2000	1700	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	32 34 37	30.2	800	ジブチルタレート
	7	300 2000	1700	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	74 58	26.8	800	ジブチルタレート
比較例	1	1700	—	98	n-ブチルアセテート	74	—	—	ジブチルタレート
	2	300	—	98	n-ブチルアセテート	63	—	—	ジブチルタレート
	3	300 500	200	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	68 68	30	400	ジブチルタレート
	4	1700 2000	300	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	72 72	26	1800	ジブチルタレート
	5	800 1000	200	98 98	n-ブチルアセテート n-ブチルアセテート	32 32 32 32	34	900	ジブチルタレート

【0041】

【表2】

		性能評価結果			
		剥離性	接着性	シート強(g/cm ²)	柔軟性
実施例	1	○	○	31	○
	2	○	○	32	○
	3	○	○	34	○
	4	○	○	31	○
	5	○	○	30	○
	6	○	○	32	○
	7	○	○	31	○
比較例	1	×	△	18	△
	2	△	△	7	×
	3	△	△	10	×
	4	△	×	12	×
	5	△	×	13	×

【0042】比較例1、2のものは、ポリビニルアセタ*

* ール樹脂が1種類だけであり、比較例3～5のものは、ポリビニルアセタール樹脂は混合されて使用されているもののその混合されるポリビニルアセタール樹脂の水酸基量の差が0であり、比較例3のものは重合度の差が小さいため剥離性、接着性、シート強度、柔軟性の性能を満足する結果にはならなかった。一方、実施例1～7のものは、本発明の範囲内で水酸基量、重合度を制御しているため、剥離性、接着性、シート強度、柔軟性のいずれにも優れたグリーンシートが得られた。

10 【0043】

【発明の効果】本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物によると、強度を維持した状態で熱圧着時の接着性に優れ、且つ、支持体からの剥離性がよく、柔軟性をバランス良く保つグリーンシートを得ることができる。また、本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物を用いたグリーンシートは、厚みが5 μ m以下の均一な薄層グリーンシートを200層以上に安定して積み重ねることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08L 29/14

識別記号

FI
C04B 35/00

キーワード(参考)

108

Fターム(参考) 4F071 AA30 AA81 AB29 AC10 AE04
AH12 BB02 BC01
4G030 AA10 AA16 CA08 GA14 GA20
PA22
4J002 BE06W BE06X DE076 DE096
DE106 DE136 DE146 DE186
DF016 DJ006 DJ036 DL006
DM006 EH097 EH147 EWO47
FD027 GQ00 HA05 HA08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-104878

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl. C04B 35/622
C04B 35/632
C08J 5/18
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 29/14

(21)Application number : 2000-299247

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : MIYAKE YOSHITAKA

(54) SLURRY COMPOSITION FOR CERAMIC GREEN SHEET AND GREEN SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide slurry composition for ceramic green sheet and green sheet with excellent adhesivity at thermocompression bonding while keeping strength and good separability from backing.

SOLUTION: The slurry composition for ceramic green sheet of this invention is characterized in that the composition contains a mixture of plural kinds of polyvinyl acetal resin with different hydroxyl group amount and polymerization degree, wherein a difference in each hydroxyl group amount is ≥ 5 mol%, the difference of each polymerization degree is ≥ 500 , an apparent hydroxyl group amount is 300-2400 when mixed, ceramic powder, plasticizer and organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The slurry constituent for ceramic green sheets with which the difference of the amount of hydroxyl groups of each polyvinyl-acetal resin is characterized [the amount of hydroxyl groups of the appearance when being 500 or more and being mixed] by containing mixture, and the ceramic powder, plasticizer and organic solvent of two or more kinds of polyvinyl-acetal resin with which the amount of hydroxyl groups from which the polymerization degree of 20-40-mol % and appearance is set to 300-2400 differs from polymerization degree by the difference of more than 5 mol % and polymerization degree.

[Claim 2] The green sheet which carried out size enlargement of the slurry constituent for ceramic green sheets according to claim 1 to the shape of a sheet, and was obtained by drying.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the green sheet obtained using the slurry constituent for ceramic green sheets, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] When manufacturing a stacked type ceramic condenser, generally it is manufactured through the following processes. First, binder resin and a plasticizer are added into the solution which distributed ceramic powder in the organic solvent, it mixes to homogeneity with mixed equipments, such as a ball mill, degassing is carried out, and a slurry constituent is adjusted. Subsequently, this slurry constituent is applied on the base material of detachability using a doctor blade, 3 roll reverse coating machine, etc., after heating this and drying, it exfoliates from a base material and a green sheet is obtained.

[0003] Two or more things which applied the conductive paste used as an internal electrode by screen-stencil etc. on the obtained above-mentioned green sheet are accumulated, heating sticking by pressure is carried out, and a layered product is obtained. A stacked type ceramic condenser is obtained by sintering an external electrode to the end face of a ceramic sintered compact which cut, calcinated and obtained it in the predetermined configuration.

[0004] Using polyvinyl-acetal resin, for example, polyvinyl butyral resin, for this kind of green sheet, in order to improve handling nature is known (for example, refer to JP,3-197511,A, JP,3-200805,A, JP,4-175261,A, and JP,4-178404,A).

[0005] In recent years, as for the stacked type ceramic condenser, small large capacity-ization is called for with the miniaturization of electronic equipment. To accumulate 200 or more layers (for example, 5 micrometers or less) of green sheets of the thin layer obtained as the policy using the ceramic powder (particle size is 0.5 micrometers or less) of a more detailed particle size compared with the conventional thing is tried.

[0006] However, in order to accumulate the green sheet of such a thin layer on 200 or more layers, the reinforcement of the adhesive property at the time of thermocompression bonding or the detachability from a base material, and a green sheet becomes very important. For example, in order to raise the thermocompression bonding nature at the time of a laminating, it is effective that the amount of hydroxyl groups uses that it is few (the degree of acetalization is high) or polyvinyl-acetal resin with a low degree of polymerization.

[0007] However, since the detachability of the green sheet from a base material worsened or a green sheet became soft by one side, and since polymerization degree was low, the reinforcement of a green sheet fell, the reinforcement for being equal to the exfoliation at an exfoliation process was lacking, and there was a problem that a green sheet will be torn or it will be extended unusually.

[0008] Moreover, in order to raise the detachability from the base material of a green sheet, and reinforcement, it is effective that the amount of hydroxyl groups uses many (the degree of acetalization is low) or polyvinyl-acetal resin with a high degree of polymerization, but the adhesive property at the time of thermocompression bonding becomes low, problems, such as exfoliation of the green sheet after a laminating, occur, or when polyvinyl-acetal resin with a high degree of polymerization is used, it becomes difficult for slurry viscosity to become high and to slur.

[0009] In order to improve this, improving the thermocompression bonding nature of a green sheet by increasing the addition of a plasticizer was also considered, but when the plasticizer was added superfluously, and contraction at the time of sintering worsened or it was kept with a green sheet, the

problem was in the stability in the passage of time, like a plasticizer carries out bleed out.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention solves the above-mentioned problem and is made into the purpose is in the condition which maintained reinforcement, and is for the adhesive property at the time of thermocompression bonding to be excellent moreover, and offer the slurry constituent for ceramic green sheets and green sheet with good detachability from a base material.

[0011]

[Means for Solving the Problem] As for the slurry constituent for ceramic green sheets of this invention, the difference of the amount of hydroxyl groups of each polyvinyl-acetal resin is characterized by the amount of hydroxyl groups of the appearance when the difference of more than 5 mol % and polymerization degree being 500 or more, and being mixed containing mixture, and the ceramic powder, plasticizer and organic solvent of two or more kinds of different polyvinyl-acetal resin of the amount of hydroxyl groups from which the polymerization degree of 20-40-mol % and appearance is set to 300-2400, and polymerization degree.

[0012] Moreover, the green sheet of this invention carries out size enlargement of the slurry constituent for ceramic green sheets according to claim 1 to the shape of a sheet, and is dried and obtained.

[0013] As for the polyvinyl-acetal resin used by this invention, the amount of appearance hydroxyl groups when two or more different kinds of the amount of hydroxyl groups and a degree of polymerization of polyvinyl-acetal resin is mixed becomes 20-40-mol %. If the amount of appearance hydroxyl groups of the mixed polyvinyl-acetal resin becomes less than [20 mol %], the flexibility of the sheet at the time of making it a green sheet will become strong, and the detachability of the green sheet from a base material will worsen. Conversely, if it sees and the amount of hydroxyl groups exceeds 40-mol %, the problem of the adhesive property at the time of thermocompression bonding of a good thing exfoliating between green sheets bad will generate the detachability of the green sheet from a base material.

[0014] The amount of hydroxyl groups indicated here, the degree of acetalization, and whenever [apparent acetylation] are JIS. K It can calculate by applying the approach of a publication to 6728 "a polyvinyl-butyral test method." In addition, in this invention, the appearance polymerization degree and the amount of appearance hydroxyl groups of a polyvinyl acetal are calculated by the following formula.

$(A1+B1) \log x = A1 \log A2 + B1 \log B2X$: Appearance polymerization degree of the mixed polyvinyl-acetal resin (the amount of appearance hydroxyl groups)

A1 : Mixed weight ratio A2 of polyvinyl-acetal resin A : Polymerization degree of polyvinyl-acetal resin A (the amount of hydroxyl groups)

B1 : Mixed weight ratio B-2 of polyvinyl-acetal resin B : Polymerization degree of polyvinyl-acetal resin B (the amount of hydroxyl groups)

[0015] Moreover, if few, two or more kinds of polyvinyl-acetal resin requires that it should differ from a degree of polymerization that the difference of the amount of hydroxyl groups is more than 5 mol %, respectively as for the amount of hydroxyl groups. It is because thermocompression bonding nature or the detachability from a base material, and sheet reinforcement cannot be balanced as the difference of the amount of hydroxyl groups is less than [5 mol %], so one of engine performance is inferior. Moreover, the polyvinyl-acetal resin of the above-mentioned two or more classes has [500 or more] the difference of polymerization degree required for a certain thing. Thermocompression bonding nature and sheet reinforcement cannot be balanced as it is less than 500, but it results in it being inferior in either.

[0016] The appearance polymerization degree of polyvinyl-acetal resin after being mixed needs to be the range of 300-2400. The sheet reinforcement at the time of green sheet shaping does not have appearance polymerization degree less than 300, a green sheet goes out in the case of the exfoliation from a base material, or a crack becomes easy to enter. Conversely, if polymerization degree exceeds 2400, the solution viscosity of a slurry will become high too much, and a slurry constituent with it will not be obtained. [bad dispersibility and] [uniform]

[0017] Moreover, also about the amount of appearance acetyl groups, although there is especially no limitation, it is desirable that it is less than [20 mol %]. It is because the glass transition temperature of resin falls, flexibility is too strong and the handling nature of a green sheet may worsen, when the amount of appearance acetyl groups exceeds 20-mol %. Moreover, the mixing ratio of the polyvinyl-acetal resin with which the amount of hydroxyl groups differs from a degree of polymerization will not be limited especially if the amount of appearance hydroxyl groups of the polyvinyl-acetal resin of completion is 20-40-mol the range which is %.

[0018] Such polyvinyl-acetal resin can add various aldehydes in the water solution of polyvinyl alcohol, and

can compound them by performing an acetalization reaction by the well-known approach. The polyvinyl alcohol used has that desirable whenever [200-3500, and saponification / whose] polymerization degree is 75-99.8-mol %. If composition of polyvinyl alcohol becomes [a degree of polymerization] difficult less than by 200 and a degree of polymerization exceeds 3500 conversely, when this is made into a water solution, the viscosity will become high too much and an acetalization reaction will become difficult.

[0019] Moreover, it is because composition of polyvinyl alcohol will become difficult if less than [75 mol %] is not enough as whenever [saponification] as for the solubility to water and whenever [saponification] exceeds 99.8-mol % conversely.

[0020] As an aldehyde used for acetalization of polyvinyl alcohol Although not limited especially, for example Formaldehyde (a paraformaldehyde is included), An acetaldehyde (a PARAASETO aldehyde is included), propionaldehyde, A butyraldehyde, amyl aldehyde, a hexyl aldehyde, a heptyl aldehyde, A 2-ethylhexyl aldehyde, a cyclohexyl aldehyde, a furfural, Glyoxal, glutaraldehyde, a benzaldehyde, 2-methyl benzaldehyde, 3-methyl benzaldehyde, 4-methyl benzaldehyde, a p-hydroxy benzaldehyde, An m-hydroxy benzaldehyde, phenylacetaldehyde, beta-phenyl propionaldehyde, etc. are mentioned, and these aldehydes are independent or it is used combining two or more sorts. That which acetalized by the acetaldehyde and/or the butyraldehyde especially is desirable.

[0021] An example of the manufacture approach of the polyvinyl-acetal resin used by this invention is explained concretely. First, the above-mentioned polyvinyl alcohol is dissolved in water. Next, in existence of an acid catalyst like a hydrochloric acid, the aldehyde of the specified quantity, and after making it react with an acetaldehyde and/or a butyraldehyde preferably, alkali, such as a sodium hydroxide, neutralizes and rinsing and desiccation are performed, so that the aforementioned degree of acetalization may be given. In this way, the polyvinyl-acetal resin used for this invention is obtained.

[0022] The slurry constituent for ceramic green sheets of this invention blends mixture, and two or more kinds which see with the above-mentioned amount of appearance hydroxyl groups from which specification differs, and have a degree of polymerization of the ceramic powder, plasticizers and organic solvents of polyvinyl-acetal resin, and is adjusted by mixing this with a conventional method.

[0023] As for polyvinyl-acetal resin, it is desirable to blend in 3 - 15% of the weight of the range into a ceramic slurry. If the loadings of polyvinyl-acetal resin exceed 15 % of the weight, the viscosity of a ceramic slurry becomes high too much, dispersibility falls, and contraction of a sheet will become large in case the obtained green sheet is calcinated. On the contrary, the loadings of resin become insufficient [less than 3 % of the weight / the amount of the polyvinyl-acetal resin distributed by the whole ceramic powder], and the flexibility of the green sheet obtained is inadequate and it becomes easy to generate a crack etc. after sintering.

[0024] The ceramic powder used for manufacturing a ceramic green sheet conventionally as ceramic powder is used. as such ceramic powder, for example, powder, such as an alumina, a zirconia, an aluminum silicate, titanium oxide, a zinc oxide, barium titanate, a magnesia, sialon, a spinel mullite, glass ceramics, a carbonization silicic acid, a nitriding silicic acid, and alumimium nitride, is mentioned, and these ceramic powder is independent -- or two or more sorts are combined and it is used. Moreover, glass frits, such as a MgO-SiO₂-CaO system, B-2O₃-SiO₂ system, PbO-B₂O₃-SiO₂ system, 2OCaO-SiO₂-MgO-B₃ system, or a PbO-SiO₂-B-2O₃-CaO system, may be added to these ceramic powder.

[0025] In order to obtain the green sheet (for example, 5 micrometers or less) of a thin layer especially, it is desirable to use the ceramic powder (for particle size to be 0.5 micrometers or less) of a more detailed particle size. As for the above-mentioned ceramic powder, it is desirable to blend in 30 - 80% of the weight of the range into a ceramic slurry constituent. If the loadings of ceramic powder exceed 80 % of the weight, the viscosity of a ceramic slurry constituent will become high too much, and kneading nature will fall. On the contrary, the handling nature at the time of the viscosity of a ceramic slurry constituent becoming low too much, and the loadings of ceramic powder fabricating a sheet at less than 30 % of the weight worsens.

[0026] As a plasticizer, if excelled in compatibility with polyvinyl-acetal resin, the plasticizer of arbitration can be used. For example, glycol derivatives, such as resin acid ester systems, such as phosphoric ester systems, such as phthalic ester systems, such as dibutyl phthalate, a dioctyl phthalate, diisodecyl phthalate, and phthalic acid benzyl butyl ester, tricresyl phosphate, tributyl phosphate, and phosphoric-acid triethyl, methyl ricinoleate acetyl, a dibutyl sebacate, and dioctyl adipate, butyl phthalyl glycolate, and triethylene glycol-2-ethyl butyrate, etc. are mentioned, and these plasticizers are used combining independent or two sorts or more.

[0027] As for the above-mentioned plasticizer, it is desirable to blend in 0.1 - 10% of the weight of the range into a ceramic slurry constituent. If the loadings of a plasticizer exceed 10 % of the weight, the handling

nature at the time of fabricating a sheet will worsen. On the contrary, the flexibility of the sheet by the loadings of a plasticizer having blended the plasticizer at less than 0.1 % of the weight is not fully acquired. [0028] As for an organic solvent, it is desirable to dissolve polyvinyl-acetal resin, to give moderate kneading nature to a ceramic slurry constituent, and to use it in 20 - 80% of the weight of the range into a ceramic slurry constituent. as an organic solvent, for example, aromatic hydrocarbon, such as alcohols, such as ketones, such as an acetone and a methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, isopropanol, n-BUOPA Norian, and n-butanol, toluene, and a xylene, is mentioned, and these solvents are independent -- or two or more sorts are combined and it is used.

[0029] In addition, the slurry constituent of this invention may be made to contain lubricant, a dispersant, a deflocculant, a wetting agent, an antistatic agent, a defoaming agent, etc. within limits which can attain the purpose if needed.

[0030] In this way, after carrying out degassing if needed, it is applied on base materials, such as polyester film of detachability, and a plate of a steel plate, and an organic solvent is removed by heating and desiccation, the obtained slurry constituent for ceramic green sheets exfoliates from a base material after that, and a green sheet is obtained.

[0031] In order to obtain a stacked type ceramic condenser using this green sheet, two or more things which applied the conductive paste used as an internal electrode by screen-stencil etc. on the green sheet are accumulated, heating sticking by pressure is carried out, and a layered product is obtained. After cutting this layered product in a predetermined configuration and a predetermined dimension, a stacked type ceramic condenser is obtained by heating to an elevated temperature (for example, about 600 degrees C), disassembling binder resin nearly completely, heating to an elevated temperature (for example, about 1350 degrees C) further, sintering ceramic powder, and sintering an external electrode to the end face of the ceramic sintered compact subsequently obtained.

[0032]

[Function] Mix two or more kinds of polyvinyl-acetal resin with which the amounts of hydroxyl groups beyond 5 mol % mentioned above differ as binder resin, and the amount of appearance hydroxyl groups after mixing at 20-40-mol % By and the thing for which the polyvinyl-acetal resin with which the difference of a degree of polymerization becomes 500 or more, i.e., the polyvinyl-acetal resin with which compatibility with the same plasticizer differs, is used The function of thermocompression bonding nature is given by polyvinyl-acetal resin with a low degree of polymerization that there are few amounts of hydroxyl groups. By polyvinyl-acetal resin with a high degree of polymerization mostly [the amount of hydroxyl groups] The slurry constituent which gave the function of the detachability from a base material and sheet reinforcement is obtained, and the multilayer layered product of 200 or more layers can be obtained using the green sheet of a thin layer.

[0033]

[Embodiment of the Invention] The example and the example of a comparison of this invention are given to below.

(Example 1)

Polyvinyl alcohol 98-mol % 193g was added to 2900g of pure water the manufacture degree of polymerization 300 of polyvinyl-acetal resin, and whenever [saponification], and at the temperature of 90 degrees C, it stirred for about 2 hours and dissolved. This solution was cooled at 28 degrees C, 20g of hydrochloric acids of 35 % of the weight of concentration and n-butyraldehyde 115g were added to this, solution temperature was lowered to 20 degrees C, this temperature was maintained, the acetalization reaction was performed, and the resultant was deposited. Then, maintained solution temperature at 30 degrees C for 5 hours, the reaction was made to complete, and the white powder of polyvinyl-acetal resin was obtained through neutralization, rinsing, and desiccation with the conventional method. When the obtained polyvinyl-acetal resin was dissolved in DMSO-d₆ (dimethylsulfoxide) and the degree of acetalization was measured using 13 C-NMR (nuclear-magnetic-resonance spectrum), the amount of hydroxyl groups was 68-mol % whenever [30 mol % and butyral-ized].

[0034] Polyvinyl alcohol 98-mol % 200g was added to 1400g of pure water a degree of polymerization 1000 and whenever [saponification], and at the temperature of 90 degrees C, it stirred for about 2 hours and dissolved. This solution was cooled at 28 degrees C, 216g of hydrochloric acids of 35 % of the weight of concentration and n-butyraldehyde 128g were added to this, solution temperature was lowered to 20 degrees C, this temperature was maintained, the acetalization reaction was performed, and the resultant was deposited. Maintained solution temperature at 30 degrees C after that for 5 hours, the reaction was made to complete, and the white powder of polyvinyl-acetal resin was obtained through neutralization, rinsing, and

desiccation with the conventional method. When the obtained polyvinyl-acetal resin was dissolved in DMSO-d₆ (dimethylsulfoxide) and the degree of acetalization was measured using ¹³C-NMR (nuclear-magnetic-resonance spectrum), the amount of hydroxyl groups was 77-mol % whenever [21 mol % and butyral-ized].

[0035] The polyvinyl-acetal resin 10 weight section which mixed manufacture degree-of-polymerization [of a slurry constituent] 300, amount % of above-mentioned polyvinyl-acetal resin and degree of polymerization 1000 of hydroxyl groups, and amount % [of hydroxyl groups / % of 21 mols] polyvinyl-acetal resin by the weight ratio 1:1, and was made into appearance degree-of-polymerization 550 and amount % of 25.1 mols of appearance hydroxyl groups was added to the partially aromatic solvent of the toluene 30 weight section and the ethanol 15 weight section, and the stirring dissolution was carried out. [of 30 mols] The dibutyl phthalate 5 weight section was added to this resin solution as a plasticizer, and the stirring dissolution was carried out. In this way, the slurry constituent which the barium titanate powder (0.4 micrometers of mean diameters) 100 weight section was added [constituent] to the obtained resin solution as ceramic powder, and it mixed [constituent] in it with the ball mill for 36 hours, and made it distribute barium titanate powder was obtained.

[0036] The manufacture above-mentioned slurry constituent of a green sheet was applied to about 6 micrometers on the polyester film which carried out mold release processing, and was air-dried for 30 minutes in ordinary temperature, it dried at 60-80 degrees C with hot air drying equipment further for 15 hours, the organic solvent was dried, and the green sheet of a thin layer with a thickness of 3 micrometers was obtained.

[0037] (Examples 2-7, examples 1-5 of a comparison) The slurry constituent and the green sheet were manufactured by the same approach as an example 1 the degree of polymerization of polyvinyl alcohol, and whenever [saponification] except having changed the class of aldehyde, the degree of acetalization, the amount of hydroxyl groups, a mixing ratio and the mean particle diameter of ceramic powder, and a plasticizer, as shown in Table 1.

[0038] The detachability of a slurry constituent, an adhesive property and the sheet reinforcement of a green sheet, and the performance-evaluation result of flexibility are shown in Table 2. In addition, the following criteria performed this performance evaluation.

(1) After carrying out the laminating of the green sheet cut on 10cm square of detachability on PET on a ten-sheet pile, 70 degrees C, the 150kg/cm pressure 2, and the heat-and-pressure conditions for 10 minutes, the following three-stages estimated the desquamative state at the time of exfoliating a green sheet from PET by the organoleptics which make viewing a subject.

O :P. There is no adhesion green sheet to ET, and there are no piece and crack of a green sheet.

** :P A part of adhesion green sheet to ET was accepted, or a part of piece of a green sheet and crack were accepted.

x :P Quite many adhesion green sheets to ET were accepted, or quite many pieces of a green sheet and cracks were accepted.

[0039] (2) Adhesive property (green sheet)

After carrying out the laminating of the green sheet cut on 10cm square on a 200-sheet pile, 70 degrees C, and the heat-and-pressure conditions for [pressure 150 kg/cm] 2 or 10 minutes, the following three-stages estimated the adhesive property between the layers of a green sheet by the organoleptics which make viewing a subject.

O : interlaminar peeling was not accepted at all but it has pasted up firmly.

** : A part of interlaminar peeling was accepted.

x : Quite many interlaminar peeling was accepted.

(3) The stress at the time of the fracture in 20 degrees C was measured by sheet on-the-strength hauling rate 10 mm/min (the Shimazu autograph use).

(4) A feel investigated the flexibility of a flexibility green sheet and three levels of O (good), ** (good), and x (bad) estimated. The above performance-evaluation result is shown in Table 2.

[0040]

[Table 1]

	ポリビニルアセタール樹脂											可塑性
	ポリビニルアルコール			アルデヒド	アセタール値 (モル%)	水酸基量 (モル%)	樹脂量 (モル%)	見掛け 水酸基量 (モル%)	見掛け 重合度	ヤラミック (平均粒径 μm)		
	重合度	重量比	ケル値(モル%)									
実 施 例	1	300 1000	700	98 98	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	68 77	30 21	9	25.1	550	ジブチルアセ	
	2	300 1700	1400	98 98	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	74 65	22 33	11	27.6	800	ジブチルアセ	
	3	500 2400	1900	98 88	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	75 56	23 32	9	26.4	1000	ジブチルアセ	
	4	500 2000	1500	95 88	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	69 56	25 32	6	26.6	600	ジブチルアセ	
	5	300 1700	1400	98 98	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	32 34 72	32 26	6	30.6	400	ジブチルアセ	
	6	300 2000	1700	98 98	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	32 32 34 37	34 27	7	30.2	800	ジブチルアセ	
	7	300 2000	1700	98 88	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	74 58	24 30	6	26.8	800	ジブチルアセ	
比 較 例	1	1700	—	98	n-ブチルアセ	74	24	—	—	—	ジブチルアセ	
	2	300	—	98	n-ブチルアセ	63	35	—	—	—	ジブチルアセ	
	3	300 500	200	98 98	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	68 68	30 30	0	30	400	ジブチルアセ	
	4	1700 2000	300	98 98	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	72 72	26 26	0	26	1800	ジブチルアセ	
	5	800 1000	200	98 98	n-ブチルアセ t-ブチルアセ	32 32 32 32	34 34	0	34	900	ジブチルアセ	

[0041]

[Table 2]

		性能評価結果			
		剥離性	接着性	シート強(g/cm ²)	柔軟性
実施例	1	○	○	31	○
	2	○	○	32	○
	3	○	○	34	○
	4	○	○	31	○
	5	○	○	30	○
	6	○	○	32	○
	7	○	○	31	○
比較例	1	×	△	16	△
	2	△	△	7	×
	3	△	△	10	×
	4	△	×	12	×
	5	△	×	13	×

[0042] The number of polyvinyl-acetal resin of the thing of the examples 1 and 2 of a comparison was one, although the thing of the examples 3-5 of a comparison was used for polyvinyl-acetal resin, having been mixed, the difference of the amount of hydroxyl groups of the polyvinyl-acetal resin mixed was 0, and since the thing of the example 3 of a comparison had the small difference of polymerization degree, a result with which are satisfied of detachability, an adhesive property, sheet reinforcement, and the engine performance of flexibility was not brought. On the other hand, since the thing of examples 1-7 was controlling the amount of hydroxyl groups, and polymerization degree within the limits of this invention, detachability, an adhesive property, sheet reinforcement, and the green sheet excellent in all of flexibility were obtained.

[0043]

[Effect of the Invention] According to the slurry constituent for ceramic green sheets of this invention, where reinforcement is maintained, it excels in the adhesive property at the time of thermocompression bonding, and the detachability from a base material can be good and can obtain the green sheet which keeps flexibility good [balance]. Moreover, as for the green sheet using the slurry constituent for ceramic green sheets of this invention, it is possible for thickness to stabilize for it and accumulate a uniform thin layer green sheet 5 micrometers or less on 200 or more layers.

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**